N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 8381

Article principal
recouvrant en partie

la T H E S E présentée
pour l'obtention

du titre de D O C T E U R I N G E N I E U R

Mention CHIMIE MACROMOLECULAIRE

à L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par M. AUDUREAU Joël

Sujet de la thèse : Etude de la réactivité de l'éthylène en polymérisation anionique

soutenue le : 29 mai 1973

devant la Commission d'examen composée de :

- M. G. CHAMPETIER — Président
- M. P. SIGWALT
- M. M. FONTANILLE — Examinateurs
- M. P. REMPP

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548019_0004

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 8381

Article principal
recouvrant en partie

la T H E S E présentée
pour l'obtention

du titre de D O C T E U R I N G E N I E U R

Mention CHIMIE MACROMOLECULAIRE

à L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par M. AUDUREAU Joël

Sujet de la thèse : Etude de la réactivité de l'éthylène en polymérisation anionique

soutenue le : 29 mai 1973

devant la Commission d'examen composée de :

- M. G. CHAMPETIER Président
- M. P. SIGWALT
- M. M. FONTANILLE Examinateurs
- M. P. REMPP

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la réaction de l'éthylène avec des dérivés organo-potassés en solution dans le tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Joël Audureau**, **Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

L'éthylène s'additionne aux chaînes actives de poly (α-méthylstyrolène)$^-$, K^+, en solution dans le tétrahydrofuranne à 20°C. Une étude cinétique de la réaction a pu être réalisée en utilisant comme espèce active le cumylpotassium, molécule modèle du poly (α-méthylstyrolène)$^-$, K^+. Il a ainsi pu être montré que seuls les ions libres participent à la réaction.

Dans le cadre d'une étude cinétique de la copolymérisation anionique de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène, nous avons été amenés à mesurer la réactivité de l'éthylène vis-à-vis des chaînes actives de poly (α-méthylstyrolène)$^-$, M^+ (M^+ représentant un cation alcalin). La copolymérisation de ces deux monomères est en effet possible ([1]) et résulte de la difficulté d'homopolymérisation de l'α-méthylstyrolène à la température ambiante ([2]). La possibilité d'obtenir, dans certaines conditions expérimentales, des copolymères alternés, permet de considérer que la copolymérisation a lieu par l'intermédiaire de deux types de centres actifs de structure (~~~ CH_2—CH_2M et ~~~ α MS^-, M^+). Nous avons négligé les effets dus aux motifs pénultièmes et assimilé l'extrémité active ~~~ α MS^-, K^+ du copolymère aux motifs terminaux du tétramère bicarbanionique qui est obtenu en faisant réagir l'α-méthylstyrolène avec un miroir de métal alcalin. La réaction d'addition peut être schématisée par

$$M^+, {}^-SSSS^-, M^+ + 2\,E \xrightarrow{k_{SE}} MESSSSEM.$$

Après avoir effectué une étude de la stabilité relative des espèces alkyaryl-carbanioniques associées à différents cations alcalins (Na^+, K^+, Cs^+), nous avons choisi d'utiliser le dérivé potassé dont la concentration en solution dans le tétrahydrofuranne (THF), mesurée par absorption électronique à 340 nm, ne varie pas sensiblement au cours du temps à la température ambiante. La réaction d'addition de l'éthylène peut être suivie spectrophotométriquement, car les nouvelles espèces organométalliques formées n'absorbent pas à 340 nm. Il existe dans le THF un équilibre entre paires d'ions et ions libres dont les réactivités sont différentes ([3]) :

$$\sim\!\sim\!\sim \alpha\, MS^-, K^+ \overset{K_D}{\rightleftharpoons} \sim\!\sim\!\sim \alpha\, MS^- + K^+.$$

L'expression approchée de la vitesse de disparition des centres actifs est :

$$\frac{-d[S^*]}{dt} = k_{SE^{(\pm)}}[S^*][E] + k_{SE^{(-)}} K_D^{1/2} [S^*]^{1/2} [E],$$

avec

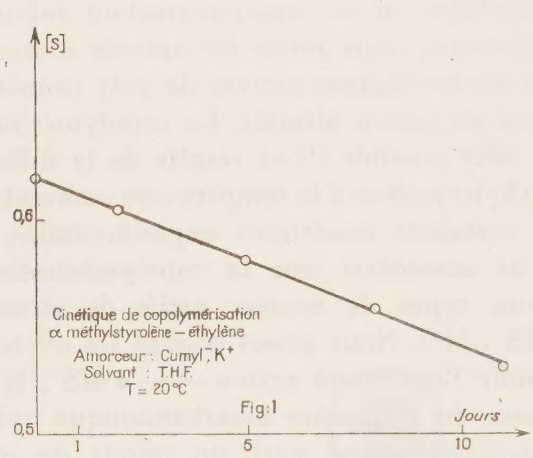
$$[S^*] = [\sim\!\!\sim \alpha\, MS^-, K^+] + [\sim \alpha\, MS^-].$$

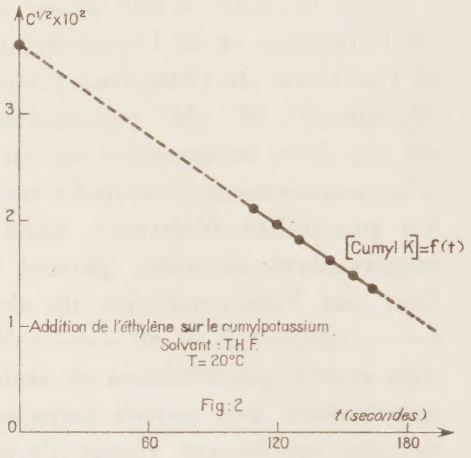
($k_{SE(\pm)}$ et $k_{SE(-)}$ étant les constantes absolues d'addition respectives de l'éthylène sur les paires d'ions $\sim \alpha\, MS^-, K^+$ et sur les ions libres $\sim \alpha\, MS^-$).

Expérimentalement, nous avons obtenu la loi cinétique d'ordre 1/2 suivante :

$$[S^*_0]^{1/2} - [S^*]^{1/2} = k\,[E]\,t$$

([E] est la concentration en éthylène en solution dans le THF que les conditions expérimentales permettent de maintenir sensiblement constante).





Les ions libres $\sim \alpha\, MS^-$ seraient donc pratiquement les seuls à réagir avec l'éthylène dans le cas de l'$\sim\!\!\sim \alpha\, MS^-, K^+$. Il ne nous a pas été possible cependant de mesurer une constante absolue de vitesse $k_{SE(-)}$, car nous avons constaté une variation de « $k_{SE(-)}$ » avec la concentration initiale en centres actifs selon la relation

$$k = k'\,[S^*_0]^{1/2}.$$

Pour expliquer un tel résultat, nous avons pensé à une copolymérisation possible de l'éthylène avec l'α-méthylstyrolène monomère en équilibre avec le tétramère « vivant ». Nous pouvons envisager les réactions suivantes :

$$\sim\!\!\sim S^* + E \rightarrow \sim\!\!\sim E^*,$$
$$\sim\!\!\sim E^* + S \rightarrow \sim\!\!\sim ES^* \quad (\text{ou } \sim\!\!\sim E + S^*).$$

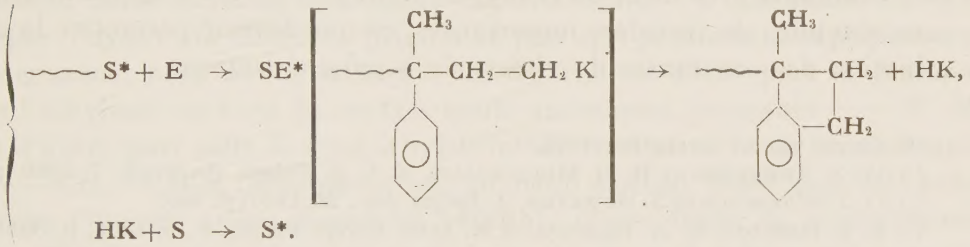
Une telle hypothèse est corroborée par les résultats de la copolymérisation, comme nous allons le montrer. La concentration d'α-méthylstyrolène à l'équilibre est trop faible et n'a pu être déterminée, ce qui a rendu impossible l'étude cinétique. Ceci nous a amenés à nous placer dans des

conditions expérimentales telles que nous puissions obtenir d'une part un copolymère et d'autre part une cinétique exploitable. Nous avons amorcé la copolymérisation par le cumylpotassium en solution dans le THF à 20°C et nous avons suivi les variations de la concentration en centres actifs ~~~ S* et de celle en α-méthylstyrolène (S) par spectrophotométrie ultraviolette. Nous avons constaté que la concentration en extrémités actives ~~~ S* restait constante pendant toute la durée de l'expérience (12 jours), mais que nous n'avions pas pour autant formation d'un copolymère de $\overline{M}_n$ élevé. Le rendement est faible (15 %) et le copolymère obtenu est de très bas poids moléculaire :

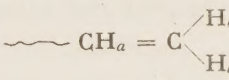
$$\overline{M}_{n\,exp} = 605 \pm 5 \quad \text{(mesurée par tonométrie)}; \qquad \overline{M}_{n\,théor} = 6\,500.$$

De plus, l'étude de ce copolymère par RMN, nous a donné la composition molaire suivante : 85 % ± 5 % α-méthylstyrolène, 15 % ± 5 % éthylène.

Il se forme donc essentiellement des molécules de structure moyenne cumyl $(S)_n E$ (avec $3 < \overline{n} < 4$). Ces résultats peuvent être expliqués par l'existence d'une réaction de transfert des centres actifs ~~~CH_2—CH_2K à l'α-méthylstyrolène que l'on peut écrire :



Le spectre RMN n'indique pas de signaux dus aux protons H_a et H_b correspondant à la formation possible d'extrémité :



Pines et coll. ([3]) ont observé une telle réaction de cyclisation en additionnant l'éthylène sur le benzylpotassium.

Du point de vue cinétique, lorsqu'on porte $[S] = f(t)$, on obtient une droite d'équation $[S_0] - [S] = K\,t$ avec $K = 10^{-6}\ M^{-1}.s^{-1}$ (*fig.* 1). En faisant l'hypothèse que seule l'addition de l'éthylène sur les centres actifs croissants ~~~ α MS détermine la cinétique, on obtient l'équation cinétique suivante :

$$\frac{1}{n+1}\frac{d[S]}{dt} \simeq \frac{d[E]}{dt} = \text{« } k_{SE} \text{ »}\,[S^*]\,[E] = \frac{K}{\overline{n}+1} = 2{,}5.10^{-7}\ M^{-1}.s^{-1} \qquad (\text{avec } \overline{n} = 3).$$

On en tire

$$\text{« } k_{SE} \text{ »} \simeq 7{,}5.10^{-4}\ l.mole^{-1}.s^{-1} \text{ à } 20°C \text{ pour } [S^*] \simeq 2.10^{-3}\ M$$

et

$$« k_{SE} » \simeq « k_{SE} » [S^*]^{1/2} K_D^{1/2} \simeq 7{,}5.10^{-2}\ M^{-1}.s^{-1} \qquad [K_D \simeq 1{,}8.10^{-8}\ M \text{ à } 20°C\ (^5)].$$

Nous avons cherché à confirmer ce résultat en faisant réagir avec l'éthylène une molécule modèle de l'extrémité active $\sim\!\sim\!\sim \alpha MS^-, K^+$ et nous avons choisi le cumylpotassium. Nous avons opéré en solution dans le THF à 20°C et nous avons obtenu une loi cinétique d'ordre 1/2 qui est indépendante de la concentration initiale en amorceur :

$$[C_0^*]^{1/2} - [C]^{1/2} = k_1 t \quad (\textit{fig. 2}).$$

Nous avons ainsi pu déterminer une valeur approchée de la constante absolue d'addition de l'éthylène sur les ions libres cumyl$^-$:

$$k_{(E^-)} \simeq 10\ M^{-1}.s^{-1}$$

($K_D \simeq 10^{-8}$ M, mesurée par conductimétrie).

On voit que $« k_{SE^-} » \ll k_{(E^-)}$. La réaction de transfert conditionne donc la cinétique de copolymérisation rendant impossible la détermination de k_{SE} par cette méthode.

Nous verrons dans une Note ultérieure que la copolymérisation anionique de l'α-méthylstyrolène et de l'éthylène dans le THF est cependant possible sans réactions de transfert importantes, ce qui devrait permettre la détermination des constantes de vitesse de copolymérisation.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) W. S. Anderson et R. D. Mullineaux, *A. C. S. Polym. Preprints*, 7, 1966, p. 126.
(2) D. J. Worsfold et S. Bywater, *J. Polym. Sci.*, 26, 1957, p. 299.
(3) F. S. Dainton, G. A. Harpell et K. Ivin, *Europ. Polym. J.*, 5, 1969, p. 395.
(4) J. Comyn, F. S. Dainton et K. Ivin, *Europ. Polym. J.*, 6, 1970, p. 319-329.
(5) L. Schaap et H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4967.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
associé au C. N. R. S.,
Tour 44, 11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la copolymérisation anionique de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène amorcée par les organolithiens dans le tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Joël Audureau**, **Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Georges Champetier.

La copolymérisation de l'α-méthylstyrolène et de l'éthylène amorcée par les organolithiens dans le THF donne, dans certaines conditions expérimentales, un copolymère alterné. L'étude cinétique de cette copolymérisation a permis de mesurer la réactivité de l'éthylène vis-à-vis des chaînes croissantes poly (α-méthylstyrolène) lithium. La comparaison des constantes de vitesse des réactions élémentaires intervenant au cours de la copolymérisation ne peut expliquer de façon simple la structure du copolymère.

Anderson et Mullineaux ont montré qu'il est possible de copolymériser anioniquement l'éthylène et l'α-méthylstyrolène et d'obtenir un copolymère alterné dans certaines conditions expérimentales (1). Aucune étude cinétique n'ayant été effectuée jusqu'à ce jour qui permette d'expliquer cette alternance, nous avons entrepris de déterminer d'une part la réactivité de l'éthylène vis-à-vis de centres actifs anioniques croissants ~~~ S^-, M^+, et d'autre part celle de l'α-méthylstyrolène vis-à-vis des espèces croissantes ~~~ $CH_2—CH_2M$ (M représentant un métal alcalin). Dans une Note précédente (2) nous avons donné les résultats d'une étude du comportement des deux monomères au contact de composés organopotassés et montré qu'avec le contre-ion K^+, la copolymérisation donne lieu à un transfert prépondérant. Anderson et Mullineaux ont montré que la situation est différente dans le cas du contre ion Li^+, et nous avons réalisé une étude de ce système du point de vue cinétique.

Nous avons amorcé la copolymérisation par un poly (α-méthylstyrolène) lithium (~~~ SLi) ayant un très bas poids moléculaire ($\overline{M}_n < 1000$), à 20°C dans le tétrahydrofuranne (THF). A cette température, supérieure à la température plafond de l'α-méthylstyrolène dans les conditions de l'expérience, l'incorporation des motifs éthylène est relativement favorisée.

L'étude cinétique a été réalisée en maintenant constante la concentration en éthylène [E]. Nous avons suivi les variations de concentrations en centres actifs ~~~ SLi (S*) et en monomère α-méthylstyrolène (S) par spectrophotométrie ultraviolette. Nous avons constaté que les concentrations [S] et [S*] décroissent exponentiellement en fonction du temps (*fig.* 1 et 2). La destruction des organolithiens par le THF entraîne un faible rendement de la copolymérisation (33 % par rapport à la quantité d'α-méthylstyrolène introduit dans le milieu réactionnel). Les $\overline{M}_n$ obtenus sont de l'ordre de 10^4

et sont inférieures d'environ 15 % aux $\overline{M}_n$ théoriques (calculés à partir de la concentration initiale en amorceur et du rendement de la copolymérisation). L'étude du copolymère par RMN nous a permis de déterminer la composition molaire suivante : (55 ± 2) % d'α-méthylstyrolène; (45 ± 2) % d'éthylène.

Nous pouvons donc considérer que l'alternance est pratiquement vérifiée, car l'addition de deux motifs successifs éthylène

$$(\sim\sim\sim SE^* + E \rightarrow \sim\sim\sim SEE^*)$$

est peu probable, d'après ce que nous savons sur les réactivités respectives de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène vis-à-vis des centres actifs anio-

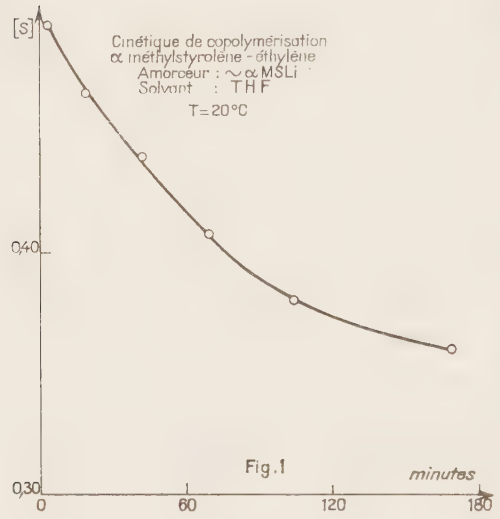


Fig.1

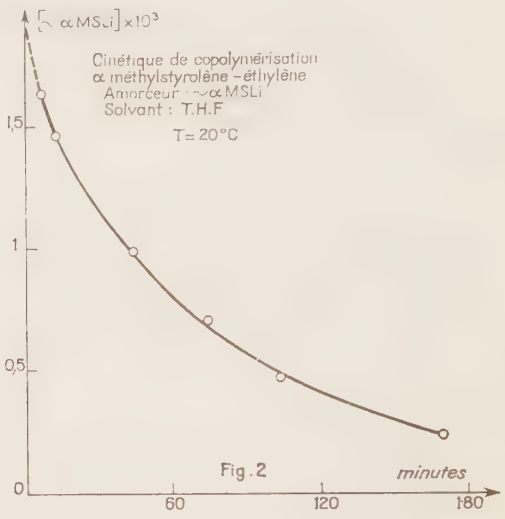


Fig.2

niques S* [(²), (³)]. La structure alternée du copolymère nous permet d'interpréter les résultats cinétiques. Nous pouvons écrire les équations suivantes :

$$(1) \qquad \frac{-d[S]}{dt} = k_{ES}[E^*][S] = \frac{-d[E]}{dt},$$

$$(2) \qquad \frac{-d[E]}{dt} = k_{SE}[S^*][E].$$

Nous avons ainsi pu déterminer

$$k_{SE} = \frac{\dfrac{-d[S]}{dt}}{[S^*][E]} = (0,10 \pm 0,02)\ M^{-1}.s^{-1} \qquad (\text{pour } [S^*] = 2.10^{-3}\ M).$$

Nous avons vérifié expérimentalement que la présence des produits résultant de la désactivation des organolithiens par le THF ne modifie pas le comportement cinétique du système, contrairement à ce qui a été observé pour l'homopolymérisation du styrolène dans le benzène (⁷).

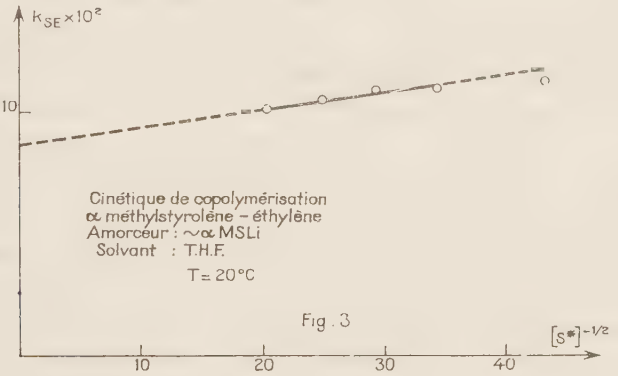
Dans le THF, il existe en équilibre deux types de centres actifs S* de réactivité différente :

$$\sim\!\!\sim S^-, Li^+ \overset{K_D}{\rightleftharpoons} \sim\!\!\sim S^- + Li^+.$$

On obtient une droite lorsque l'on porte k_{SE} en fonction de $[S^*]^{1/2}$ (*fig.* 3). Or l'expression approchée de la constante globale k_{SE} en fonction des constantes de propagation sur les paires d'ions ($\sim\!\!\sim S^-, Li^+$) et sur les ions libres ($\sim\!\!\sim S^-$) est

$$k_{SE} = k_{SE(\pm)} + (k_{SE(-)} - k_{SE(\pm)})\, K_D^{1/2}\, [S^*]^{-1/2}.$$

L'ordonnée à l'origine $k_{SE(\pm)}$ est égale à $0{,}07.M^{-1}.s^{-1}$ et la pente à $(k_{SE(-)} - k_{SE(\pm)})\, K_D^{1/2}$, d'où l'on peut tirer $k_{SE(-)} \simeq 1{,}8\ M^{-1}.s^{-1}$ ($K_D \simeq 2.10^{-7}$ M [4]),



valeur extrapolée compte tenu de la variation de constante diélectrique du milieu). L'étude cinétique de l'addition de l'éthylène sur le cumyl potassium nous a donné : $k_{CE(-)} \simeq 10\ M^{-1}.s^{-1}$ [2]. Or théoriquement $k_{CE(-)} \# k_{SE(-)}$. Cependant expérimentalement nous avons

$$k_{CE(-)}\, K_D^{1/2} \simeq 10^{-3}\ M^{-1/2}.s^{-1} \qquad \text{et} \qquad k_{SE(-)}\, K_D^{1/2} \simeq 0{,}8.10^{-3}\ M^{-1/2}.s^{-1}.$$

La valeur de K_D obtenue par extrapolation ne semble donc pas devoir être retenue. De ces résultats, nous pouvons déduire que 70 % de l'addition de l'éthylène s'effectue sur les paires d'ions. La valeur relativement élevée de $k_{SE(\pm)}$ par rapport à $k_{SE(-)}$ peut s'expliquer par l'existence de deux types de paires d'ions : les paires d'ions intimes ($\sim\!\!\sim S^-, Li^+$) et les paires d'ions séparées par le solvant ($\sim\!\!\sim S^-//THF//Li^+$) beaucoup plus réactives. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ivin [9] sur l'homopolymérisation de l'α-méthylstyrolène amorcée par les organolithiens dans le tétrahydropyranne. Nous n'avons pu déterminer la réactivité des extrémités croissantes $\sim\!\!\sim CH_2-CH_2Li$ vis-à-vis de l'α-méthylstyrolène, la concentration instantanée en $\sim\!\!\sim CH_2-CH_2Li$ étant trop faible pour être mesurée. Cependant nous avons pu estimer une valeur maximale de [E*] par une méthode spectrophotométrique indirecte ($[E^*] \leqslant 10^{-5}$ M).

De l'équation (1) nous tirons le produit $k_{ES}[E^*] = 5.10^{-5}$ s^{-1} pour $[S^*] \simeq 2.10^{-3}$ M. D'où $k_{ES} \geqslant 5$ $M^{-1}.s^{-1}$.

Nous verrons dans une publication ultérieure que la réactivité de ~~~ CH_2—CH_2Li vis-à-vis de l'α-méthylstyrolène dans le THF à 20°C a pu être évaluée en prenant le *n*-butyllithium comme molécule modèle de ~~~ CH_2—CH_2Li. La valeur ainsi obtenu confirme notre estimation. Par comparaison des constantes de vitesse d'addition de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène à l'espèce active ~~~ S^-, M^+ (ou à la molécule modèle cumyl M), on devrait s'attendre à la formation de séquences du type ~~~ S_nE avec $2 \leqslant n \leqslant 5$. Nous avons opéré à une température de 25° supérieure à la température plafond de l'α-méthylstyrolène pour cette concentration (8), et dans ces conditions la formation de séquences ~~~ $E(S)_n$ ~~~ avec $n > 2$ est défavorisée. Nous aurions cependant pu envisager la formation d'un copolymère du type ~~~ $(SSE)_n$ ~~~ car la réactivité de l'α-méthylstyrolène vis-à-vis de $(S)_2^{2-}$, 2 K^+ (ou du cumyl$^-$, K^+) mesurée par Szwarc (3) (respectivement 17 et 150 $M^{-1}.s^{-1}$ pour $[S^*] = 5.10^{-3}$ M) est très supérieure à celle de l'éthylène avec le cumyl$^-$, K^+ ($1{,}5.10^{-2}$ $M^{-1}.s^{-1}$ pour $[C^*] = 5.10^{-3}$ M). La formation d'un copolymère alterné ne peut être expliquée qu'en faisant appel à des considérations thermodynamiques [(5), (6)]. Cependant nous avons observé que l'addition d'une amine ayant un haut pouvoir solvatant ((N, N′-tétraméthyléthylène diamine), si elle ne modifie pratiquement pas la réactivité de l'éthylène vis-à-vis de ~~~ SLi, favorise l'enchaînement ~~~ $(SSE)_n$ ~~~ tout en augmentant considérablement les réactions de transfert.

Pour expliquer de tels résultats, nous devons considérer d'autres facteurs thermodynamiques ΔG_{SS}, ΔG_{SE}, ΔG_{EE} et ΔG_{ES} dont les mesures n'ont pas encore été effectuées jusqu'à présent.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) W. S. Anderson et R. D. Mullineaux, *A. C. S. Polym. Preprints*, 7, 1966, p. 126.
(2) J. Audureau, M. Fontanille et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1487.
(3) C. L. Lee, J. Smid et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1962, p. 912.
(4) J. Comyn, F. S. Dainton et K. Ivin, *Europ. Polym. J.*, 6, 1970, p. 319-329.
(5) J. Léonard, *Macromolécules*, 2, 1969, p. 661.
(6) J. Léonard, Communication personnelle.
(7) J. E. L. Roovers et S. Bywater, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, p. 1876.
(8) D. J. Worsfold et S. Bywater, *J. Polym. Sci.*, 26, 1957, p. 299.
(9) F. S. Dainton, K. M. Hui et K. J. Ivin, *Europ. Polym. J.*, 5, 1969, p. 387.

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
associé au C. N. R. S.,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*